

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-195514

(43)Date of publication of application : 14.07.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 10-367680

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 24.12.1998

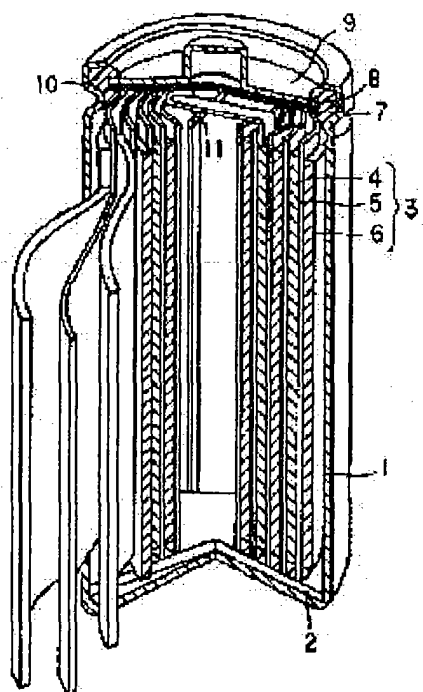
(72)Inventor : FUJIWARA MASAFUMI
TATEBAYASHI YOSHINAO
TAKAMI NORIO

(54) MANUFACTURE OF NONAQUEOUS SOLVENT SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous solvent secondary battery that is improved in a discharge voltage, is excellent in a large-current charge-discharge characteristic and is improved in safety in an abnormal time.

SOLUTION: This nonaqueous solvent secondary battery is characterized by comprising a negative electrode capable of storing and releasing lithium ions, and a positive electrode containing, as a positive electrode active material, a lithium-nickel-based composite oxide satisfying the following inequalities (1) and (2). (1): $0.75 \leq \text{FWHM}(003)/\text{FWHM}(104) \leq 0.9$; (2): $0.25 \leq I(104)/I(003) \leq 0.9$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3233352

[Date of registration] 21.09.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-195514
(P2000-195514A)

(43) 公開日 平成12年7月14日 (2000.7.14)

(51) Int.Cl.⁷

H01M 4/58
10/40

識別記号

F I

H01M 4/58
10/40

テマコード* (参考)

5H003
Z 5H029

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平10-367680

(22) 出願日 平成10年12月24日 (1998.12.24)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 藤原 雅史

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

(72) 発明者 館林 義直

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水溶媒二次電池の製造方法

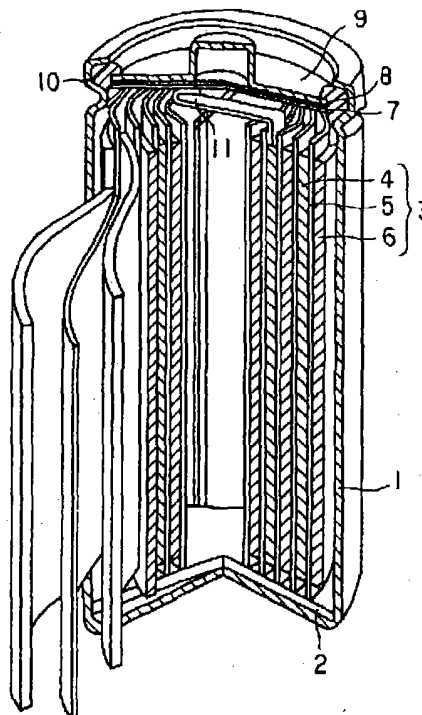
(57) 【要約】

【課題】 放電電圧が向上され、大電流充放電特性に優れ、かつ異常時の安全性が改善された非水溶媒二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 リチウムイオンを吸蔵・放出する負極と、下記 (1) 式及び (2) 式を満足するリチウムニッケル系複合酸化物を正極活物質として含む正極とを具備することを特徴とするものである。

$0.75 \leq \text{FWHM} (003) / \text{FWHM} (104) \leq 0.9$ (1)

$0.25 \leq I (104) / I (003) \leq 0.9$ (2)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを吸蔵・放出する負極

と、下記(1)式及び(2)式を満足するリチウムニッケル系

$$0.75 \leq \text{FWHM}(003) / \text{FWHM}(104) \leq 0.9 \quad (1)$$

$$0.25 \leq I(104) / I(003) \leq 0.9 \quad (2)$$

但し、(1)式においてFWHM(003)はCuK α 線を用いた粉末X線回折のミラー指数hklにおける(003)面での回折ピークの半価幅、FWHM(104)はCuK α 線を用いた粉末X線回折のミラー指数hklにおける(104)面での回折ピークの半価幅を示し、(2)式においてI(003)はCuK α 線を用いた粉末X線回折のミラー指数hklにおける(003)面での回折ピークの積分強度、I(104)はCuK α 線を用いた粉末X線回折のミラー指数hklにおける(104)面での回折ピークの積分強度を示す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極活物質を改良した非水溶媒二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、VTR、携帯電話、モバイルコンピュータ等の各種の電子機器の小型、軽量化に伴い、それらの電源として高エネルギー密度の二次電池の要求が高まり、リチウムを負極活物質とする非水溶媒二次電池の研究が活発に行われている。すでに、LiCoO₂を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池が高エネルギー密度の二次電池として実用化されている。

【0003】非水溶媒二次電池は、負極にリチウム、リチウム合金またはリチウムイオンを吸蔵・放出する化合物を用い、電解液としてプロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、 γ -ブチラクトン(γ -BL)、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテトラヒドロフラン(2-MeTHF)等の非水溶媒中にLiClO₄、LiBF₄、LiAsF₆、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiAlCl₄等のリチウム塩(電解質)を溶解したものから構成されている。また、正極としては、層状化合物のインターカレーション、またはドーピング現象を利用した活物質を含むものが注目され※

$$0.75 \leq \text{FWHM}(003) / \text{FWHM}(104) \leq 0.9 \quad (1)$$

$$0.25 \leq I(104) / I(003) \leq 0.9 \quad (2)$$

但し、(1)式においてFWHM(003)はCuK α 線を用いた粉末X線回折のミラー指数hklにおける(003)面での回折ピークの半価幅、FWHM(104)はCuK α 線を用いた粉末X線回折のミラー指数hklにおける(104)面での回折ピークの半価幅を示

*ケル系複合酸化物を正極活物質として含む正極とを具備することを特徴とする非水溶媒二次電池。

※ている。

【0004】前記層状化合物のインターカレーションを利用した例としては、カルコゲナイド化合物が比較的優れた充放電サイクル特性を有している。しかしながら、カルコゲナイド化合物は、起電力が低く、リチウム金属を負極として用いた場合でも実用的な充電電圧はせいぜい2V前後であり、非水溶媒二次電池の特徴である高起電力という点を満足するものではなかった。

【0005】一方、同様な層状構造を有するV₂O₅、V₆O₁₃、LiCoO₂、LiNiO₂またはドーピング現象を利用したLiMn₂O₄などの金属酸化物系化合物は高起電力という特徴を有する点で注目されている。特に、LiCoO₂、LiNiO₂を活物質として含む正極は4V程度の起電力を有し、しかも理論的エネルギー密度が正極活物質当たりほぼ1kWh/kgという大きな値を有する。

【0006】しかしながら、LiNiO₂を活物質として含む正極を備えた非水溶媒二次電池は、大電流放電特性が低く、そのうえ電池内部における電極間短絡や充電装置の故障・誤作動等による過充電などにより異常電流が流れた際に正極活物質が熱分解するため、300℃以上の異常発熱を生じ、非水電解液が分解して内部圧力が急激に上昇し、破裂や発火に至る恐れがある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、放電電圧が向上され、大電流充放電特性に優れ、かつ異常時の安全性が改善された非水溶媒二次電池を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係る非水溶媒二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出する負極と、下記(1)式及び(2)式を満足するリチウムニッケル系複合酸化物を正極活物質として含む正極とを具備することを特徴とするものである。

【0009】

し、(2)式においてI(003)はCuK α 線を用いた粉末X線回折のミラー指数hklにおける(003)面での回折ピークの積分強度、I(104)はCuK α 線を用いた粉末X線回折のミラー指数hklにおける(104)面での回折ピークの積分強度を示す。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る非水溶媒二次電池（例えば円筒形非水溶媒二次電池）を、図1を参照して説明する。

【0011】例えばステンレスからなる有底円筒状の容器1は、底部に絶縁体2が配置されている。電極群3は、前記容器1内に収納されている。前記電極群3は、正極4、セパレータ5及び負極6をこの順序で積層した帯状物を渦巻き状に巻回した構造になっている。

【0012】前記容器1内には、非水電解液が収容されている。中央部に孔が開けられたPTC素子7、前記PTC素子7上に配置された安全弁8及び前記安全弁8に配置された帽子形状の正極端子9は、前記容器1の上部*

$$0.75 \leq \text{FWHM}(003) / \text{FWHM}(104) \leq 0.9 \quad (1)$$

但し、(1)式においてFWHM(003)はCuK α 線を用いた粉末X線回折のミラー指数hklにおける(003)面での回折ピークの半価幅、FWHM(104)はCuK α 線を用いた粉末X線回折のミラー指数h※

$$0.25 \leq I(104) / I(003) \leq 0.9 \quad (2)$$

但し、(2)式においてI(003)はCuK α 線を用いた粉末X線回折のミラー指数hklにおける(003)面での回折ピークの積分強度、I(104)はCuK α 線を用いた粉末X線回折のミラー指数hklにおける(104)面での回折ピークの積分強度を示す。

【0017】リチウムニッケル系複合酸化物としては、LiNiO₂、LiNiO₂のニッケルの一部を元素で置換した複合酸化物、LiNiO₂のニッケル及び酸素の一部を元素で置換した複合酸化物等を挙げることができる。

【0018】LiNiO₂のニッケルの一部を元素で置換した複合酸化物としては、組成式がLiNi_{1-x}M_xO₂（但し、MはCo、Mn、B、Al、Liの中から選ばれる少なくとも一種以上の元素であり、原子比xは0<x≤0.5の範囲である）で表される複合酸化物が好ましい。前記組成式で表される複合酸化物は、MとしてLiのみを用いるもの、つまりLi_{1+y}Ni_{1-y}O₂（但し、原子比yは0<y≤0.1の範囲である）で表されるものを包含する。Mは、Co、Mn、Alであることがより望ましい。

【0019】原子比xを前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。原子比xが0.5を超えると、リチウムイオンサイトへニッケルイオンが混入しやすくなるため、前記(1)及び(2)式を満足する活物質が得られなくなる恐れがある。原子比xのより好ましい範囲は、0.1≤x≤0.3である。

【0020】原子比yを前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。原子比yが0.1を超えると、結晶構造が不安定になるため、十分な充放電サイクル特性が得られなくなる恐れがある。原子比yのより好

*開口部に絶縁ガスケット10を介してかしめ固定されている。なお、前記正極端子9には、ガス抜き孔（図示しない）が開けられている。正極リード11の一端は、前記正極4に、他端は前記PTC素子7にそれぞれ接続されている。前記負極6は、図示しない負極リードを介して負極端子である前記容器1に接続されている。

【0013】次に、前記正極4、前記セパレータ5、前記負極6および前記非水電解液について詳しく説明する。

【0014】1) 正極4

この正極は、下記(1)式及び(2)式を満足するリチウムニッケル系複合酸化物からなる正極活物質を含む。

【0015】

※k1における(104)面での回折ピークの半価幅を示す。

【0016】

ましい範囲は、0.01≤y≤0.05である。

【0021】LiNiO₂のニッケル及び酸素の一部を元素で置換した複合酸化物としては、Li_{1+z}Ni_{1-x-z}M_xO_{2-z}F_z（但し、原子比xは0<x≤0.5の範囲で、原子比zは0<z≤0.25の範囲である）で表される複合酸化物が好ましい。

【0022】原子比xを前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。原子比xが0.5を超えると、リチウムイオンサイトへニッケルイオンが混入しやすくなるため、前記(1)及び(2)式を満足する活物質が得られなくなる恐れがある。原子比xのより好ましい範囲は、0.1≤x≤0.3である。

【0023】原子比zを前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。原子比zが0.25を越えると、活物質が前記(1)式及び(2)式の条件を満足していてもリチウムイオンの拡散が妨げられることがあるため、高い充放電容量が得られない可能性がある。原子比zのより好ましい範囲は0<z≤0.1である。

【0024】前記正極活物質におけるニッケルの平均価数は2.9以上3.1以下であることが好ましい。これは次のような理由によるものである。ニッケルの平均価数を2.9未満にすると、結晶中の二価のニッケル量が多くなるため、十分な放電容量と大電流放電特性を得ることが困難になる恐れがある。すなわち、二価のニッケルはリチウムサイトに混入しやすいため、充放電に伴うリチウムイオンの拡散を妨げるばかりか、二価のニッケルが存在すると結晶中の電荷を中性に保つ働きが生じるために吸蔵・放出可能なリチウムイオン量が減少する。このため、十分な放電容量と大電流放電特性を得ることができなくなる恐れがある。一方、ニッケルの平均価数

が3.1を越えると、リチウムの欠損が生じている可能性がある。リチウムの欠損が生じると、吸蔵・放出可能なリチウムイオン量が減少するため、十分な放電容量と大電流放電特性を得ることができなくなる恐れがある。ニッケルの平均価数のより好ましい範囲は2.95以上3.05以下である。

【0025】リチウムニッケル系複合酸化物の結晶構造は、層状構造で、三方晶系に属する。リチウムイオンは、三方晶系のc軸に直交する方向から吸蔵・放出される。CuK α 線を用いた粉末X線回折のミラー指数hklにおける(003)面は、三方晶系のc軸方向に関するものである。一方、CuK α 線を用いた粉末X線回折のミラー指数hklにおける(104)面は、三方晶系のc軸と直交する方向に関するものである。

【0026】(1)式におけるFWHM(003)/FWHM(104)を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。FWHM(003)/FWHM(104)が0.9を越えると、三方晶系のc軸配向性が低く(c軸方向への結晶成長が不十分)、そのうえリチウムイオンサイトへ多量のニッケルイオンが混入している。このような活物質は、以下の(a)～(c)に説明する問題点を有する。

【0027】(a)三方晶系のc軸配向性が低いため、c軸に垂直な方向に結晶が成長した場合、リチウムイオンの拡散移動距離が長くなる。

(b)ニッケルイオンのディスオーダーが多い結晶構造になると、ニッケルイオンの価数が3未満となる。その結果、結晶中の電価を中性に保つ働きが生じるため、吸蔵・放出可能なリチウムイオン量が減少する。

(c)リチウムイオンサイトへ混入したニッケルイオンは、活物質中にリチウムイオンが拡散するのを妨げる。

【0028】従って、充放電時の活物質の反応抵抗が高くなり、そのうえリチウムイオン吸蔵・放出量が減少するため、放電電位が低下し、大電流放電特性が低下する。また、充放電時の反応抵抗が高い活物質は、低い温度で熱分解を生じるため、異常時に急激な温度上昇を招く。

【0029】FWHM(003)/FWHM(104)が小さくなると三方晶系のc軸配向性が高くなり、ニッケルイオンのディスオーダーが少なくなってゆく傾向があるものの、FWHM(003)/FWHM(104)が0.75未満であると、c軸方向への結晶成長に比較してc軸に垂直な方向への結晶成長が劣ったものとなる。充放電反応に伴う結晶の膨張・収縮はc軸およびa軸方向に沿って起こることが確認されている。リチウムイオンはc軸と直交する方向から吸蔵・放出されるため、c軸方向の膨張・収縮度合いがa軸方向に比べて大きくなる。c軸方向への結晶成長が相対的に大きいと、もともとの度合いが大きいc軸方向の膨張・収縮が多数量積されるため、活物質の膨張・収縮度合いが著しく大

きくなり、サイクル特性が低下する。FWHM(003)/FWHM(104)のより好ましい範囲は、 $0.8 \leq \text{FWHM}(003) / \text{FWHM}(104) \leq 0.85$ である。

【0030】(003)面の回折ピークの半価幅FWHM(003)は、 $0.1^\circ \leq \text{FWHM}(003) \leq 0.16^\circ$ の範囲にすることが好ましい。前記範囲にすることによって、放電容量及び放電電位を更に向上することができる。より好ましくは $0.12^\circ \leq \text{FWHM}(003) \leq 0.15^\circ$ である。

【0031】(104)面の回折ピークの半価幅FWHM(104)は、 $0.13^\circ \leq \text{FWHM}(104) \leq 0.2^\circ$ の範囲にすることが好ましい。この範囲にすることによって、三方晶系のc軸に垂直な方向への結晶成長を抑制することができ、c軸の配向性を適度に高くすることができる。より好ましくは $0.14^\circ \leq \text{FWHM}(104) \leq 0.18^\circ$ である。

【0032】(2)式におけるI(104)/I(003)を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。I(104)/I(003)が0.9を越えると、リチウムイオンサイトへ多量のニッケルイオンが混入する。その結果、吸蔵・放出可能なリチウムイオン量が減少すると共に、充放電時の活物質の反応抵抗が高くなるため、放電電位が低くなり、大電流充放電特性が低下する。I(104)/I(003)を小さくすると、ニッケルイオンのディスオーダーが少なくなるものの、I(104)/I(003)を0.25未満にすると活物質と電解液とが反応しやすくなる。I(104)/I(003)は、 $0.25 \leq \text{I}(104) / \text{I}(003) \leq 0.8$ の範囲にすることがより好ましい。

【0033】前記正極活物質は、二次粒子の粒度分布の体積累積頻度10, 50, 90%の粒径D10, D50, D90が $0.3 \leq (D10/D50) \leq 0.8$ 及び $1 \leq (D90/D50) \leq 3$ を満たすことが好ましい。これは次のような理由によるものである。D10/D50が0.3未満の場合、微小粒子が多く含まれることを表す。微小粒子が多いとサイクル特性が著しく低下する恐れがある。また、D10/D50が0.8を越える場合、D90/D50が1未満の場合、D90/D50が3を越える場合のいずれにおいても電極を作製したときに活物質の充填量が少なくなるため、電池としての放電容量が減少する恐れがある。D10, D50, D90は、 $0.4 \leq (D10/D50) \leq 0.7$ 及び $1.2 \leq (D90/D50) \leq 2.5$ を満たすことがより好ましい。

【0034】D10, D50及びD90が前述した特定の間隔を満たす場合、前記D50は、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。これは次のような理由によるものである。D50が $0.2 \mu\text{m}$ 未満の場合、結晶成長が不十分となり、十分な放電容量を得ることが

できなくなる恐れがある。一方、D50が $50\mu\text{m}$ を越える場合、電極を作製する際に均一な電極表面を得ることが困難となる場合がある。D50のより好ましい範囲は $1\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下である。

【0035】前記正極活物質の比表面積は、 $0.2\sim 2\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。前記比表面積を $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 未満にすると、前記正極活物質と電解液との接触面積が減少し、十分な放電容量が得られなくなる可能性がある。さらに、反応面積の減少により充放電効率が低下する恐れがある。一方、前記比表面積が $2\text{m}^2/\text{g}$ を超えると反応面積の増加に伴い電解液の分解反応が起こりやすくなり、さらには正極活物質と電解液との反応により正極活物質の分解反応が進行し、過充電をはじめとする電池異常時において電池の異常発熱や破裂・発火といった状態を招きやすくなる。比表面積のより好ましい範囲は、 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。

【0036】前記正極活物質は、例えば以下に説明する方法で作製される。

【0037】(第1工程)原料化合物を所定のモル比になるように混合し、これを水溶媒か、酸性水溶液か、あるいはアルカリ性水溶液、もしくはメタノール、エタノール、アセトンなどの有機溶媒中に分散させ、得られたスラリーを噴霧乾燥させる。

【0038】原料化合物を一旦溶媒中に分散させ、これを噴霧乾燥させると、固体状態の原料化合物を混合するよりも均一に原料化合物を混合することが可能になる。

【0039】原料化合物としては、水酸化ニッケル $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ 、炭酸ニッケル (NiCO_3) 、酸化ニッケル (NiO) 、硝酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ などのニッケル化合物、水酸化リチウム (LiOH) 、酸化リチウム (Li_2O) 、炭酸リチウム (Li_2CO_3) 、硝酸リチウム (LiNO_3) などのリチウム化合物、フッ化リチウム (LiF) などのハロゲン化リチウム塩、水酸化コバルト $[\text{Co}(\text{OH})_2]$ 、炭酸コバルト (CoCO_3) 、酸化コバルト $(\text{CoO}, \text{Co}_2\text{O}_3)$ 、硝酸コバルト $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]$ などのコバルト化合物、酸化マンガン (MnO_2) 、炭酸マンガン (MnCO_3) 、硝酸マンガン $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2]$ などのマンガン化合物、ホウ酸 (H_3BO_3) 、四ホウ酸リチウム $(\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ 、酸化ホウ素 (B_2O_3) 、テトラヒドリドホウ酸リチウム (LiB_4H_4) などのホウ素化合物、水酸化アルミニウム $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ 、酸化アルミニウム (Al_2O_3) 、硫酸アルミニウム $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ 、硝酸アルミニウム $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]$ などのアルミニウム化合物、 Co 、 Mn 及び Al から選ばれる少なくとも1種類の元素が共沈された水酸化ニッケルの表面を Co 、 Mn 及び Al から選ばれる少なくとも1種類の元素の水酸化物で被覆したもの等を挙げることができる。

【0040】また、 LiNiO_2 のニッケルの一部を元素で置換した複合酸化物及び LiNiO_2 のニッケル及び酸素の一部を元素で置換した複合酸化物を合成する場合、原料化合物として LiNiO_2 を用いることができる。

【0041】(第2工程)前記原料化合物を酸素濃度が $18\sim 100\%$ の酸化雰囲気中で $650\sim 750^\circ\text{C}$ で5時間以上保持(焼成)する。

【0042】前記酸化雰囲気は、アルゴンガスや、窒素ガスのような不活性ガスを含んでいても良い。酸素濃度を 18% 未満にすると、活物質の表面に炭酸リチウム、酸化ニッケルなどの未反応生成物が多量に残留する恐れがある。未反応生成物は、活物質にリチウムイオンが吸蔵・放出されるのを阻害するばかりか、放電電位の低下を招く。酸化雰囲気中の酸素濃度を 18% 以上にすることによって、未反応生成物を低減することができ、リチウムイオンサイトへのニッケルイオンの混入を抑制することができるため、前記(1)式及び(2)式を満足する活物質を得ることができる。

【0043】保持温度を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。 650°C より低くすると、反応が不十分となり未反応生成物が多量に残留し、そのうちリチウムイオンサイトへ多量のニッケルイオンが混入するため、前記(1)式及び(2)式を満足する活物質が得られなくなる恐れがある。一方、 750°C を超えると、分解反応により酸素の脱離が起こるため、活物質表面に反応抵抗の極めて高い酸化ニッケルが多く付着する恐れがある。酸化ニッケルは、リチウムイオンの吸蔵・放出反応を阻害する要因となる。

【0044】(第3工程) $0.1\sim 50\text{MPa}$ sに加圧された酸素濃度が $18\sim 100\%$ の酸化雰囲気において(酸素分圧としては 0.018MPa s以上 50MPa s以下) $450\sim 900^\circ\text{C}$ で1時間以上熱処理を施す。

【0045】この工程によって結晶構造におけるc軸配向性を目的とするレベルに制御することができる。

【0046】前記酸化雰囲気は、アルゴンガスや、窒素ガスのような不活性ガスを含んでいても良い。また、雰囲気中の酸素濃度は、前述したのと同様な理由により前記範囲に規定されることが好ましい。

【0047】熱処理温度を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。 450°C より低くすると、結晶成長及び結晶の再配列が極めて遅いため、所望する半価幅を有する結晶構造を得ることが困難となる。一方、 900°C を超えると、結晶成長及び結晶の再配列は進行するものの、粒子表面において脱酸素反応が起こり、高抵抗層を生じる恐れがある。

【0048】熱処理雰囲気の圧力を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。 0.1MPa s以下で加熱処理を行うと、脱酸素反応が起こりやすいため、リチウムイオンの吸蔵・放出を阻害する酸化ニッケル

ルや炭酸リチウムが多量に残存する恐れがある。一方、50 MPa 以上で加熱処理を行うと、結晶に歪みが生じるため、充放電サイクルが進行するに伴い構造劣化を誘引する可能性がある。

【0049】（第4工程）毎時50℃以下の速度で徐冷を行う。

【0050】冷却速度が毎時50℃を越えると、リチウムイオンサイトへのニッケルイオンの混入が起こりやすくなるため、前記（1）式及び（2）式を満足する活物質が得られなくなる恐れがある。冷却速度を毎時50℃以下にすることによって、リチウムイオンサイトへのニッケルイオンの混入を抑制することができ、層状構造のオーダーリングを高めることができる。

【0051】前記正極は、例えば、正極活物質、導電剤および結着剤を適当な溶媒に懸濁し、得られた合剤スラリーを集電体に塗布し、乾燥して薄板状にしたものを所望する大きさに裁断することにより作製される。この時、片面の塗布量を100～400 g/m²の範囲にすることが好ましい。また、正極活物質を導電剤および結着剤とともに成形したペレット、または正極活物質を導電剤および結着剤とともに混練、シート化したものを前記集電体に貼着することにより前記正極を作製してもよい。

【0052】前記導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等をあげることができる。

【0053】前記結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、フッ化ビニリデン-6フッ化プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-6フッ化プロピレン三元共重合体、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル（PFA）-フッ化ビニリデン三元共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン（FEP）-フッ化ビニリデン三元共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン-フッ化ビニリデン三元共重合体、クロロトリフルオロエチレン-フッ化ビニリデン共重合体、クロロトリフルオロエチレン-エチレン-フッ化ビニリデン三元共重合体、フッ化ビニル-フッ化ビニリデン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）等を用いることができる。

【0054】前記正極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、正極活物質80～95重量%、導電剤3～20重量%、結着剤2～10重量%の範囲であることが好ましい。

【0055】前記集電体としては、例えばアルミニウム箔、ステンレス箔、チタン箔等を用いることができる

が、引っ張り強度、電気化学的な安定性および捲回時の柔軟性等を考慮するとアルミニウム箔がもっとも好ましい。このときの箔の厚さとしては、10 μm以上30 μm以下であることが好ましい。

【0056】2）負極6

前記負極6としては、リチウムイオンを吸蔵・放出する化合物を含むものが好ましい。

【0057】前記リチウムイオンを吸蔵・放出する化合物としては、例えば、リチウムイオンをドーピングすることが可能なポリアセタール、ポリアセチレン、ポリピロール等の導電性高分子、リチウムイオンをドーピングすることが可能な有機物焼結体からなる炭素材等をあげることができる。

【0058】前記炭素材は、その原料および焼成法により特性が相当異なる。例えば、黒鉛系炭素材、黒鉛結晶部と非晶部が混在したような炭素材、結晶層の積層に規則性のない乱層構造をとる炭素材などをあげることができる。

【0059】前記負極は、例えば、前記リチウムイオンを吸蔵・放出する化合物及び結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この合剤スラリーを集電体に塗布し、乾燥して薄板状にしたものを所望する大きさに裁断することにより作製される。この時、片面の塗布量を50～200 g/m²の範囲にすることが好ましい。また、前記リチウムイオンを吸蔵・放出する化合物を結着剤とともに成形したペレット、または前記リチウムイオンを吸蔵・放出する化合物を結着剤とともに混練、シート化したものを前記集電体に貼着して前記負極を作製してもよい。

【0060】前記結着剤としては、前述した正極で説明したのと同様なものを用いることができる。

【0061】前記負極材料、結着剤の配合割合は、負極材料80～98重量%、結着剤2～20重量%の範囲であることが好ましい。

【0062】前記集電体としては、例えば銅箔、ニッケル箔等を用いることができるが、電気化学的な安定性および捲回時の柔軟性等を考慮すると、銅箔がもっとも好ましい。このときの箔の厚さとしては、8 μm以上20 μm以下であることが好ましい。

【0063】3）非水電解液

前記非水電解液は非水溶媒に電解質を溶解した組成を有する。

【0064】前記非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、1,2-ジメトキシエタン（DME）、ジエトキシエタン（DEE）、γ-ブチロラクトン（γ-BL）、テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン（2-Me THF）、1,3-ジジオキソラン、1,3-ジメトキシプロパンから選ばれる1種ま

たは2種以上の混合物をあげることができる。

【0065】前記電解質としては、例えば過塩素酸リチウム (LiClO_4)、ホウフ化リチウム (LiBF_4)、六フッ化砒素リチウム (LiAsF_6)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、トリフルロメタスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、四塩化アルミニウムリチウム (LiAlCl_4) から選ばれる1種または2種以上のリチウム塩をあげることができる。前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5～1.5モル/Lにすることが好ましい。

【0066】以上詳述した本発明に係る非水溶媒二次電池は、前述した(1)式及び(2)式を満足するリチウムニッケル系複合酸化物を正極活物質として含む正極を備える。このような活物質は、三方晶系のc軸配向性が適度に高く、かつリチウムイオンサイトへのニッケルイオンの混入が抑制された層状の結晶構造を有する。前記活物質は、吸蔵・放出可能なリチウムイオン量を増加させることができると共に、充放電反応に伴うリチウムイオンの拡散を容易、かつ速やかに行うことができるため、充放電反応時の反応抵抗を低減することができる。その結果、前記活物質を含む正極を備えた二次電池は、放電電位を高くすることができるため、大電流放電特性を向上することができる。同時に、充電状態で内部短絡が生じたり、あるいは充電装置の故障・誤作動等で過充電されるなどにより異常電流が流れた際に、正極活物質に熱分解が生じるのを抑制することができるため、急激な温度上昇を回避することができ、破裂・発火を防止することができる。

【0067】前記正極活物質の組成を $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (但し、MはCo、Mn、B、Al、Liの中から選ばれる少なくとも一種以上の元素であり、原子比xは $0 < x \leq 0.5$ の範囲である) で表されるものにするか、あるいは $\text{Li}_{1-y}\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ (但し、原子比yは $0 < y \leq 0.1$ の範囲である) で表されるものにするによって、充放電反応に伴う過度の結晶構造変化を抑制することができるため、二次電池の充放電サイクル寿命を向上することができる。また、前記正極活物質が二次粒子の形態をとる場合の二次粒子表面における比表面積を低減することができるため、活物質表面での非水電解液の分解反応を抑制することができる。

【0068】なお、前述した(1)式及び(2)式を満足するリチウムニッケル系複合酸化物を正極活物質として含む正極と、金属リチウムからなる対極及び参照極とを用いて三電極ガラスセルを組み立て、充放電サイクル試験(充電; 4.2Vまで $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で行い、4.2Vに到達した後、定電圧で電流が10分の1以下になるまで行う、放電; $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で3Vに到達するまで行う)を50サイクル行った後、ガラスセルから正極を取り出し、CuK α 線を用いた粉末X線回折を実施したところ、ピーク強度比 $I(104)$

／ $I(003)$ は0.25～0.4の範囲であり、かつ半価幅比 $\text{FWHM}(003)/\text{FWHM}(104)$ は0.75～0.9の範囲であった。

【0069】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

【実施例1】水酸化ニッケル粉末に3mol/Lの水酸化リチウム水溶液をLi:Niのモル比が1.02:1となるように滴下し、十分に混合した後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物を酸素濃度が95%以上となるように酸素気流を導入しながら、700℃の温度で48時間保持した。得られた生成物を、酸素気流を導入し酸素濃度が95%以上となるようにして保持したのち、1MPaまで加圧しながら800℃で5時間加熱処理を行った。

【0070】得られた生成物について、CuK α 線を用いた粉末X線回折を実施したところ、組成が LiNiO_2 で表され、ピーク強度比 $I(104)/I(003)$ 、FWHM(003)、FWHM(104)及び半価幅比 $\text{FWHM}(003)/\text{FWHM}(104)$ が下表1に示す値であることがわかった。また、前記 LiNiO_2 粉末のD50及び比表面積を下表2に示す。

【0071】次いで、前記 LiNiO_2 粉末を90重量%、アセチレンブラック5重量%をボールミルで1時間混合した後、ポリフッ化ビニリデンが5重量%となるようN-メチルピロリドンに溶解させ、温度を10℃に、湿度を20%以下に保ちながら合剤スラリーを調製した。この合剤スラリーをアルミニウム箔に塗布、乾燥、ロールプレスして正極を作製した。

【0072】また、メソフェーズピッチ系炭素繊維をアルゴンガス雰囲気下で3000℃にて黒鉛化し、さらに2400℃の塩素ガス雰囲気下で熱処理して黒鉛化炭素粉末を合成した。続いて、前記黒鉛化炭素粉末94重量%、ポリフッ化ビニリデン6重量%をN-メチルピロリドンに溶解させ、合剤スラリーを調製した。この合剤スラリーを銅箔に塗布、乾燥、ロールプレスして負極を作製した。

【0073】前記正極、ポリプロピレン製微多孔フィルムからなるセパレータ、および前記負極をそれぞれこの順序で積層した後、前記負極が最外周となるように渦巻き状に捲回電極群を作製した。

【0074】さらに、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒(混合体積比率1:2)に LiPF_6 を1.0モル/L溶解することにより非水電解液を調製した。

【0075】前記電極群および前記非水電解液をステンレス製の有底円筒状容器内に収納し、封口等を施すことにより前述した図1に示す構造の円筒型非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0076】【実施例2】 $\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.17}(\text{OH})_2$

で表されるコバルト共沈水酸化ニッケル粉末に 3 mol/L の水酸化リチウム水溶液を $\text{Li} : (\text{Ni} + \text{Co})$ のモル比が $1.02 : 1$ となるように滴下し、十分に混合した後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物を酸素濃度が 95% 以上となるように酸素気流を導入しながら、 700°C の温度で 48 時間保持した。得られた生成物を酸素気流を導入し酸素濃度が 95% 以上となるようにして保持したのち、 1 MPa まで加圧しながら 800°C で 5 時間加熱処理を行った。

【0077】得られた生成物について、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた粉末 X 線回折を実施したところ、組成が $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.17}\text{O}_2$ で表され、ピーク強度比 $I(104)/I(003)$ 、FWHM(003)、FWHM(104) 及び半価幅比 $\text{FWHM}(003)/\text{FWHM}(104)$ が下記表 1 に示す値であることがわかった。また、前記 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.17}\text{O}_2$ 粉末の $D50$ 及び比表面積を下記表 2 に示す。

【0078】得られた $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.17}\text{O}_2$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例 1 と同様で前述した図 1 に示す円筒型非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0079】[実施例 3] $\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.17}(\text{OH})_2$ で表されるコバルト共沈水酸化ニッケル粉末を 3 mol/L の硝酸アルミニウム水溶液に $\text{Al} : (\text{Ni} + \text{Co})$ のモル比が $0.02 : 1$ になるように分散させた。これに 3 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して温度 $40 \sim 60^\circ\text{C}$ に保持して攪拌しながら連続的に反応させた。得られた生成物に 3 mol/L の水酸化リチウム水溶液を $\text{Li} : (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al})$ のモル比が $1.02 : 1$ となるように滴下し、十分に混合した後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物を酸素濃度が 95% 以上となるように酸素気流を導入しながら、 700°C の温度で 48 時間保持した。得られた生成物を酸素気流を導入し酸素濃度が 95% 以上となるようにして保持したのち、 1 MPa まで加圧しながら 800°C で 5 時間加熱処理を行った。

【0080】得られた生成物について、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた粉末 X 線回折を実施したところ、組成が $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ で表され、ピーク強度比 $I(104)/I(003)$ 、FWHM(003)、FWHM(104) 及び半価幅比 $\text{FWHM}(003)/\text{FWHM}(104)$ が下記表 1 に示す値であることがわかった。また、前記 $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 粉末の $D50$ 及び比表面積を下記表 2 に示す。

【0081】得られた $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例 1 と同様で前述した図 1 に示す円筒型非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0082】[実施例 4] $\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.17}(\text{OH})_2$ で表されるコバルト共沈水酸化ニッケル粉末と水酸化アルミニウムとを 1 mol/L の硝酸アルミニウム水溶液

に $\text{Al} : (\text{Ni} + \text{Co})$ のモル比が $0.003 : 1$ となるように分散させた。これに 3 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して温度 $40 \sim 60^\circ\text{C}$ に保持して攪拌しながら連続的に反応させ、表面を水酸化アルミニウムで被覆した。得られた生成物に 3 mol/L の水酸化リチウム水溶液を $\text{Li} : (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al})$ のモル比が $1.02 : 1$ となるように滴下し、十分に混合した後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物を酸素濃度が 95% 以上となるように酸素気流を導入しながら、 700°C の温度で 48 時間保持した。得られた生成物を酸素気流を導入し酸素濃度が 95% 以上となるようにして保持したのち、 1 MPa まで加圧しながら 800°C で 5 時間加熱処理を行った。

【0083】得られた生成物について、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた粉末 X 線回折を実施したところ、組成が $\text{LiNi}_{0.827}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.003}\text{O}_2$ で表され、ピーク強度比 $I(104)/I(003)$ 、FWHM(003)、FWHM(104) 及び半価幅比 $\text{FWHM}(003)/\text{FWHM}(104)$ が下記表 1 に示す値であることがわかった。また、前記 $\text{LiNi}_{0.827}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.003}\text{O}_2$ 粉末の $D50$ 及び比表面積を下記表 2 に示す。

【0084】得られた $\text{LiNi}_{0.827}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.003}\text{O}_2$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例 1 と同様で前述した図 1 に示す円筒型非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0085】[実施例 5] $\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.17}(\text{OH})_2$ で表されるコバルト共沈水酸化ニッケル粉末と水酸化アルミニウムとを 1 mol/L の硝酸アルミニウム水溶液に $\text{Al} : (\text{Ni} + \text{Co})$ のモル比が $0.003 : 1$ となるように分散させた。これに 3 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して温度 $40 \sim 60^\circ\text{C}$ に保持して攪拌しながら連続的に反応させ、表面を水酸化アルミニウムで被覆した。得られた生成物に 3 mol/L の水酸化リチウム水溶液を $\text{Li} : (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al})$ のモル比が $1.02 : 1$ となるように滴下し、十分に混合した後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物を酸素濃度が 95% 以上となるように酸素気流を導入しながら、 710°C の温度で 48 時間保持した。得られた生成物を酸素気流を導入し酸素濃度が 95% 以上となるようにして保持したのち、 1 MPa まで加圧しながら 800°C で 5 時間加熱処理を行った。

【0086】得られた生成物について、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた粉末 X 線回折を実施したところ、組成が $\text{LiNi}_{0.827}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.003}\text{O}_2$ で表され、ピーク強度比 $I(104)/I(003)$ 、FWHM(003)、FWHM(104) 及び半価幅比 $\text{FWHM}(003)/\text{FWHM}(104)$ が下記表 1 に示す値であることがわかった。また、前記 $\text{LiNi}_{0.827}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.003}\text{O}_2$ 粉末の $D50$ 及び比表面積を下記表 2 に示す。

【0087】得られた $\text{LiNi}_{0.827}\text{Co}_{0.17}\text{Al}$

0.003 O₂ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒型非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0088】〔実施例6〕Ni_{0.83}Co_{0.17}(OH)₂で表されるコバルト共沈水酸化ニッケル粉末と水酸化アルミニウムとを1mol/Lの硝酸アルミニウム水溶液にAl:(Ni+Co)のモル比が0.003:1となるように分散させた。これに3mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して温度40~60℃に保持して攪拌しながら連続的に反応させ、表面を水酸化アルミニウムで被覆した。得られた生成物に3mol/Lの水酸化リチウム水溶液をLi:(Ni+Co+Al)のモル比が1.02:1となるように滴下し、十分に混合した後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物を酸素濃度が95%以上となるように酸素気流を導入しながら、700℃の温度で5時間保持した。得られた生成物を酸素気流を導入し酸素濃度が95%以上となるようにして保持したのち、1MPa sまで加圧しながら600℃で5時間加熱処理を行った。

【0089】得られた生成物について、CuKα線を用いた粉末X線回折を実施したところ、組成がLiNi_{0.827}Co_{0.17}Al_{0.003}O₂で表され、ピーク強度比I(104)/I(003)、FWHM(003)、FWHM(104)及び半価幅比FWHM(003)/FWHM(104)が下記表1に示す値であることがわかった。また、前記LiNi_{0.827}Co_{0.17}Al_{0.003}O₂粉末のD50及び比表面積を下記表2に示す。

【0090】得られたLiNi_{0.827}Co_{0.17}Al_{0.003}O₂粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒型非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0091】〔実施例7〕水酸化ニッケル粉末を3mol/Lの硝酸マンガン水溶液にMn:Niのモル比が1:4となるように分散させた。これに3mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して温度40~60℃に保持して攪拌しながら連続的に反応させた。得られた生成物に3mol/Lの水酸化リチウム水溶液をLi:(Ni+Mn)のモル比が1.02:1となるように滴下し、十分に混合した後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物を酸素濃度が95%以上となるように酸素気流を導入しながら、700℃の温度で48時間保持した。得られた生成物を、酸素気流を導入し酸素濃度が95%以上となるようにして保持したのち、1MPa sまで加圧しながら800℃で5時間加熱処理を行った。

【0092】得られた生成物について、CuKα線を用いた粉末X線回折を実施したところ、組成がLiNi_{0.8}Mn_{0.2}O₂で表され、ピーク強度比I(104)/I(003)、FWHM(003)、FWHM(104)及び半価幅比FWHM(003)/FWHM(104)が下記表1に示す値であることがわかった。また、

前記LiNi_{0.8}Mn_{0.2}O₂粉末のD50及び比表面積を下記表2に示す。

【0093】得られたLiNi_{0.8}Mn_{0.2}O₂粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒型非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0094】〔実施例8〕水酸化ニッケル粉末及びフッ化リチウムを3mol/Lの水酸化リチウム水溶液にLi:Ni:Fのモル比が1.05:0.95:0.05となるように分散させ、十分混合した後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物を酸素濃度が95%以上となるように酸素気流を導入しながら、700℃の温度で48時間保持した。得られた生成物を、酸素気流を導入し酸素濃度が95%以上となるようにして保持したのち、1MPa sまで加圧しながら800℃で5時間加熱処理を行った。

【0095】得られた生成物について、CuKα線を用いた粉末X線回折を実施したところ、組成がLi_{1.05}Ni_{0.95}O_{1.95}F_{0.05}で表され、ピーク強度比I(104)/I(003)、FWHM(003)、FWHM(104)及び半価幅比FWHM(003)/FWHM(104)が下記表1に示す値であることがわかった。また、前記Li_{1.05}Ni_{0.95}O_{1.95}F_{0.05}粉末のD50及び比表面積を下記表2に示す。

【0096】得られたLi_{1.05}Ni_{0.95}O_{1.95}F_{0.05}粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒型非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0097】〔実施例9〕Ni_{0.83}Co_{0.17}(OH)₂で表されるコバルト共沈水酸化ニッケル粉末と四ホウ酸リチウム(Li₂B₄O₇)をB:(Ni+Co)のモル比が0.02:1になるように混合した後、Li:(Ni+Co+B)のモル比が1.02:1となるように3mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、十分に混合した後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物を酸素濃度が95%以上となるように酸素気流を導入しながら、700℃の温度で48時間保持した。得られた生成物を、酸素気流を導入し酸素濃度が95%以上となるようにして保持したのち、1MPa sまで加圧しながら800℃で5時間加熱処理を行った。

【0098】得られた生成物について、CuKα線を用いた粉末X線回折を実施したところ、組成がLiNi_{0.81}Co_{0.17}B_{0.02}O₂で表され、ピーク強度比I(104)/I(003)、FWHM(003)、FWHM(104)及び半価幅比FWHM(003)/FWHM(104)が下記表1に示す値であることがわかった。また、前記LiNi_{0.81}Co_{0.17}B_{0.02}O₂粉末のD50及び比表面積を下記表2に示す。

【0099】得られたLiNi_{0.81}Co_{0.17}B_{0.02}O₂粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒型非水溶媒二次電池を組み立て

た。

【0100】〔実施例10〕 $\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.17}(\text{OH})_2$ で表されるコバルト共沈水酸化ニッケル粉末とフッ化リチウムとを $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{F}$ のモル比が $1:0.05:0.81:0.17:0.05$ となるように 3mol/L の水酸化リチウム水溶液に分散させ、十分に混合した後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物を酸素濃度が 95% 以上となるように酸素気流を導入しながら、 700°C の温度で 48 時間保持した。得られた生成物を、酸素気流を導入し酸素濃度が 95% 以上となるようにして保持したのち、 1MPa まで加圧しながら 800°C で 5 時間加熱処理を行った。

【0101】得られた生成物について、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた粉末X線回折を実施したところ、組成が $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.17}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ で表され、ピーク強度比 $I(104)/I(003)$ 、FWHM(003)、FWHM(104)及び半価幅比FWHM(003)/FWHM(104)が下記表1に示す値であることがわかった。また、前記 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.17}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 粉末のD50及び比表面積を下記表2に示す。

【0102】得られた $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.17}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒型非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0103】〔実施例11〕 $\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.17}(\text{OH})_2$ で表されるコバルト共沈水酸化ニッケル粉末を 3mol/L の硝酸マンガンを溶液に $\text{Mn}:(\text{Ni}+\text{Co})$ のモル比が $0.02:1$ となるように分散させた。これに 3mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して温度 $40\sim60^\circ\text{C}$ に保持して攪拌しながら連続的に反応させた。得られた生成物に 3mol/L の水酸化リチウム水溶液を $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ のモル比が $1:0.02:1$ となるように滴下し、十分に混合した後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物を酸素濃度が 95% 以上となるように酸素気流を導入しながら、 700°C の温度で 48 時間保持した。得られた生成物を、酸素気流を導入し酸素濃度が 95% 以上となるようにして保持したのち、 1MPa まで加圧しながら 800°C で 5 時間加熱処理を行った。

【0104】得られた生成物について、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた粉末X線回折を実施したところ、組成が $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ で表され、ピーク強度比 $I(104)/I(003)$ 、FWHM(003)、FWHM(104)及び半価幅比FWHM(003)/FWHM(104)が下記表1に示す値であることがわかった。また、前記 $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 粉末のD50及び比表面積を下記表2に示す。

【0105】得られた $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒型非水溶媒二次電池を組み立

てた。

【0106】〔実施例12〕 $\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.17}(\text{OH})_2$ で表されるコバルト共沈水酸化ニッケル粉末と水酸化アルミニウムと四ホウ酸リチウムとを $\text{B}:\text{Al}:\text{Mn}:(\text{Ni}+\text{Co})$ のモル比が $0.02:0.02:0.03:1$ となるように 3mol/L の硝酸マンガンを溶液に分散させたものに、 3mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して温度 $40\sim60^\circ\text{C}$ に保持して攪拌しながら連続的に反応させた。得られた生成物に、 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}+\text{Al}+\text{B})$ のモル比が $1:0.02:1$ となるように 3mol/L の水酸化リチウム水溶液を滴下し、十分に混合した後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物を酸素濃度が 95% 以上となるように酸素気流を導入しながら、 700°C の温度で 5 時間保持した。得られた生成物を、酸素気流を導入し酸素濃度が 95% 以上となるようにして保持した後、 1MPa まで加圧しながら 800°C で 5 時間加熱処理を行った。

【0107】得られた生成物について、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた粉末X線回折を実施したところ、組成が $\text{LiNi}_{0.77}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{B}_{0.02}\text{O}_2$ で表され、ピーク強度比 $I(104)/I(003)$ 、FWHM(003)、FWHM(104)及び半価幅比FWHM(003)/FWHM(104)が下記表1に示す値であることがわかった。また、前記 $\text{LiNi}_{0.77}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{B}_{0.02}\text{O}_2$ 粉末のD50及び比表面積を下記表2に示す。

【0108】得られた $\text{LiNi}_{0.77}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{B}_{0.02}\text{O}_2$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒型非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0109】〔実施例13〕 $\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.17}(\text{OH})_2$ で表されるコバルト共沈水酸化ニッケル粉末と水酸化アルミニウムと四ホウ酸リチウムとフッ化リチウムとを $\text{Li}:\text{B}:\text{Al}:\text{Mn}:(\text{Ni}+\text{Co})$ のモル比が $1:0.05:0.02:0.02:0.03:0.95$ となるように 3mol/L の硝酸マンガンを溶液に分散させたものに、 3mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して温度 $40\sim60^\circ\text{C}$ に保持して攪拌しながら連続的に反応させた。得られた生成物に、 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}+\text{Al}+\text{B})$ のモル比が $1:0.05:0.95$ となるように 3mol/L の水酸化リチウム水溶液を滴下し、十分に混合した後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物を酸素濃度が 95% 以上となるように酸素気流を導入しながら、 700°C の温度で 5 時間保持した。得られた生成物を、酸素気流を導入し酸素濃度が 95% 以上となるようにして保持した後、 1MPa まで加圧しながら 800°C で 5 時間加熱処理を行った。

【0110】得られた生成物について、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた粉末X線回折を実施したところ、組成が $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{B}_{0.02}\text{F}_{0.05}\text{O}_2$ で表

され、ピーク強度比 $I(104)/I(003)$ 、FWHM(003)、FWHM(104)及び半価幅比 $FWHM(003)/FWHM(104)$ が下記表1に示す値であることがわかった。また、前記 $Li_{1.05}Ni_{0.75}Co_{0.15}Mn_{0.03}Al_{0.02}Fe_{0.05}O_{1.95}$ 粉末のD50及び比表面積を下記表2に示す。

【0111】得られた $Li_{1.05}Ni_{0.75}Co_{0.15}Mn_{0.03}Al_{0.02}Fe_{0.05}O_{1.95}$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒型非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0112】〔比較例1〕 $Ni_{0.83}Co_{0.17}(OH)_2$ で表されるコバルト共沈水酸化ニッケル粉末と水酸化アルミニウムとを $Al:(Ni+Co)$ のモル比が0.01:1となるように1mol/Lの硝酸アルミニウム水溶液に分散させた。これに3mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して温度40~60℃に保持して攪拌しながら連続的に反応させ、表面を水酸化アルミニウムで被覆した。得られた生成物と水酸化リチウムとを $Li:(Ni+Co+Al)$ のモル比が1.02:1となるようにボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が10%以上15%以下となるように空気気流を毎時10L導入しながら、800℃の温度で5時間熱処理を行った。

【0113】得られた生成物について、CuK α 線を用いた粉末X線回折を実施したところ、組成が $LiNi_{0.82}Co_{0.17}Al_{0.01}O_2$ で表され、ピーク強度比 $I(104)/I(003)$ 、FWHM(003)、FWHM(104)及び半価幅比 $FWHM(003)/FWHM(104)$ が下記表1に示す値であることがわかった。また、前記 $LiNi_{0.82}Co_{0.17}Al_{0.01}O_2$ 粉末のD50及び比表面積を下記表2に示す。

【0114】得られた $LiNi_{0.82}Co_{0.17}Al_{0.01}O_2$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒型非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0115】〔比較例2〕 $Ni_{0.83}Co_{0.17}(OH)_2$ で表されるコバルト共沈水酸化ニッケル粉末と水酸化アルミニウムとを $Al:(Ni+Co)$ のモル比が0.01:1となるように1mol/Lの硝酸アルミニウム水溶液に分散させた。これに3mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して温度40~60℃に保持して攪拌しながら連続的に反応させ、表面を水酸化アルミニウムで被覆した。得られた生成物と水酸化リチウムとを $Li:(Ni+Co+Al)$ のモル比が1.02:1となるようにボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が10%以上15%以下となるようにアルゴンと酸素の混合ガス気流を毎時10L導入しながら、690℃の温度で5時間熱処理を行った。

【0116】得られた生成物について、CuK α 線を用いた粉末X線回折を実施したところ、組成が $LiNi$

$_{0.82}Co_{0.17}Al_{0.01}O_2$ で表され、ピーク強度比 $I(104)/I(003)$ 、FWHM(003)、FWHM(104)及び半価幅比 $FWHM(003)/FWHM(104)$ が下記表1に示す値であることがわかった。また、前記 $LiNi_{0.82}Co_{0.17}Al_{0.01}O_2$ 粉末のD50及び比表面積を下記表2に示す。

【0117】得られた $LiNi_{0.82}Co_{0.17}Al_{0.01}O_2$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒型非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0118】〔比較例3〕 $Ni_{0.83}Co_{0.17}(OH)_2$ で表されるコバルト共沈水酸化ニッケル粉末と水酸化アルミニウムとを $Al:(Ni+Co)$ のモル比が0.01:1となるように1mol/Lの硝酸アルミニウム水溶液に分散させた。これに3mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して温度40~60℃に保持して攪拌しながら連続的に反応させ、表面を水酸化アルミニウムで被覆した。得られた生成物と水酸化リチウムとを $Li:(Ni+Co+Al)$ のモル比が1.02:1となるようにボールミルにて十分に混合した後、酸素濃度が10%以上15%以下となるようにアルゴンと酸素の混合ガス気流を毎時10L導入しながら、650℃の温度で5時間熱処理を行った。

【0119】得られた生成物について、CuK α 線を用いた粉末X線回折を実施したところ、組成が $LiNi_{0.82}Co_{0.17}Al_{0.01}O_2$ で表され、ピーク強度比 $I(104)/I(003)$ 、FWHM(003)、FWHM(104)及び半価幅比 $FWHM(003)/FWHM(104)$ が下記表1に示す値であることがわかった。また、前記 $LiNi_{0.82}Co_{0.17}Al_{0.01}O_2$ 粉末のD50及び比表面積を下記表2に示す。

【0120】得られた $LiNi_{0.82}Co_{0.17}Al_{0.01}O_2$ 粉末を正極活物質として用いた以外、実施例1と同様で前述した図1に示す円筒型非水溶媒二次電池を組み立てた。

【0121】実施例1~13及び比較例1~3の二次電池について、定電流400mAで4.2Vまで充電を行った後、さらに4.2Vの定電圧でトータル充電時間が8時間となるように充電を施し、400mA、2000mA、4000mAの定電流で2.7Vまで放電したときの放電容量を測定した。400mA放電時の容量に対する2000mA放電時の容量維持率と、400mA放電時の容量に対する4000mA放電時の容量維持率を算出し、その結果を下記表3に示す。

【0122】また、実施例1~13及び比較例1~3の二次電池について、定電流400mAで4.2Vまで充電を行った後、さらに4.2Vの定電圧でトータル充電時間が8時間となるように充電を施した後、電池電圧と電池容器表面の温度をモニターしながら、直径2.5mmの釘を136cm/秒の速度で電池容器のほぼ中心に

貫通させた。そのときの最高到達温度を測定し、下記表3に併記する。

*【0123】

*【表1】

	活物質の組成	I(104)/ I(003)	FWHM (003) (°)	FWHM (104) (°)	FWHM(003)/ FWHM(104)
実施例1	LiNiO_2	0.78	0.132	0.151	0.874
実施例2	$\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.17}\text{O}_2$	0.66	0.136	0.167	0.814
実施例3	$\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	0.72	0.135	0.162	0.833
実施例4	$\text{LiNi}_{0.827}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.003}\text{O}_2$	0.68	0.125	0.166	0.753
実施例5	$\text{LiNi}_{0.827}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.003}\text{O}_2$	0.66	0.110	0.130	0.846
実施例6	$\text{LiNi}_{0.827}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.003}\text{O}_2$	0.77	0.151	0.182	0.830
実施例7	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	0.74	0.147	0.168	0.875
実施例8	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$	0.73	0.142	0.167	0.850
実施例9	$\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.17}\text{B}_{0.02}\text{O}_2$	0.67	0.132	0.148	0.892
実施例10	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.17}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$	0.74	0.144	0.163	0.883
実施例11	$\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$	0.77	0.148	0.168	0.881
実施例12	$\text{LiNi}_{0.77}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{B}_{0.02}\text{O}_2$	0.75	0.145	0.167	0.868
実施例13	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{F}_{0.05}\text{O}_{1.95}$	0.73	0.148	0.174	0.851
比較例1	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	0.76	0.102	0.137	0.744
比較例2	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	0.78	0.152	0.162	0.938
比較例3	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	0.92	0.237	0.331	0.716

【0124】

【表2】

	D50 (μm)	比表面積 (m^2/g)
実施例1	10.2	0.73
実施例2	10.0	0.65
実施例3	10.0	0.32
実施例4	9.8	0.51
実施例5	9.8	0.53
実施例6	5.1	1.22
実施例7	10.0	0.89
実施例8	10.2	0.90
実施例9	10.0	0.72
実施例10	10.2	0.87
実施例11	10.0	1.00
実施例12	10.2	0.71
実施例13	5.0	1.35
比較例1	10.0	0.18
比較例2	10.0	0.55
比較例3	4.8	2.11

【0125】

【表3】

	2000mA 容量維持率 (%)	4000mA 容量維持率 (%)	平均放電電圧 (V)	釘刺し時 最高到達温度 (°C)	破裂・発火 の有無
実施例1	92	80	3.67	102	なし
実施例2	95	82	3.64	89	なし
実施例3	96	83	3.65	92	なし
実施例4	98	83	3.68	83	なし
実施例5	91	78	3.64	88	なし
実施例6	90	74	3.65	92	なし
実施例7	90	71	3.62	78	なし
実施例8	88	69	3.61	97	なし
実施例9	88	70	3.64	96	なし
実施例10	87	66	3.62	83	なし
実施例11	85	67	3.63	85	なし
実施例12	84	65	3.61	94	なし
実施例13	83	62	3.62	82	なし
比較例1	67	35	3.56	499	あり
比較例2	73	43	3.57	459	あり
比較例3	61	32	3.48	480	あり

【0126】表1～表3から明らかなように、前述した(1)式(半価幅比)及び(2)式(ピーク強度比)を満たすリチウムニッケル系複合酸化物を活物質として含む正極を備えた実施例1～13の非水溶媒二次電池は、平均放電電圧が高く、大電流で放電した際の容量低下を抑制することができ、釘刺し試験における電池の発熱を抑えることができ、安全性が高いことがわかる。

【0127】これに対し、ピーク強度比が前記範囲を満たすものの、半価幅比が前記範囲から外れるリチウムニッケル系複合酸化物を活物質として含む正極を備えた比較例1～3の二次電池は、実施例1～13の二次電池に比べて大電流で放電した際の容量及び平均放電電圧が低く、そのうえ釘刺し試験において500℃近くまで温度が上昇し、破裂や発火を生じることがわかる。

【0128】なお、実施例4及び9の二次電池の正極と、金属リチウムからなる対極及び参照極とを用いて三電極ガラスセルを組み立て、充放電サイクル試験(充電; 4.2Vまで1mA/cm²の定電流で行い、4.2Vに到達した後、定電圧で電流が10分の1以下になるまで行う、放電; 1mA/cm²の定電流で3Vに到達するまで行う)を50サイクル行った後、ガラスセルから正極を取り出し、CuKα線を用いた粉末X線回折を実施したところ、実施例4の二次電池の正極活物質についてはピーク強度比I(104)/I(003)が0.29で、半価幅比FWHM(003)/FWHM

(104)が0.824であった。一方、実施例9の二次電池の正極活物質についてはピーク強度比I(104)/I(003)が0.29で、半価幅比FWHM(003)/FWHM(104)が0.899であった。

【0129】また、LiNiO₂のニッケルの一部をB、AlもしくはLiで置換した複合酸化物からなる正極活物質についても実施例と同様な評価を行い、実施例と同様な効果が得られることを確認した。

【0130】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、放電電圧が高く、大電流充放電特性に優れ、かつ電池異常時における安全性が向上された非水溶媒二次電池を提供することができる。

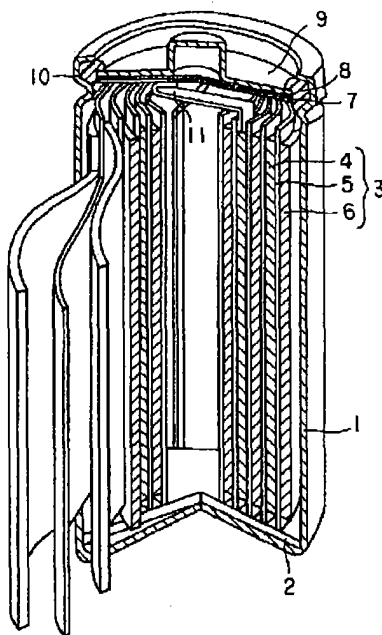
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水溶媒二次電池の一例を示す部分切欠斜視図。

【符号の説明】

- 1…容器、
- 2…絶縁体、
- 3…電極群、
- 4…正極、
- 5…セパレータ、
- 6…負極。

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成11年10月25日（1999. 10. 25）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】非水溶媒二次電池の製造方法

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムニッケル系複合酸化物を正極活物質として含む正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する負極とを具備した非水溶媒二次電池の製造方法において、

前記正極活物質は、

水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液及び有機溶媒から選ばれる溶媒にNi成分及びLi成分を含む原料混合物が分散されたスラリーを調製し、前記スラリーを噴霧乾燥させる工程と、

前記乾燥物を酸化雰囲気中で焼成する工程と、

加圧された酸化雰囲気において熱処理する工程とを具備する方法により作製されることを特徴とする非水溶媒二

次電池の製造方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極活物質を改良した非水溶媒二次電池の製造方法に関するものである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、放電電圧が向上され、大電流充放電特性に優れ、かつ異常時の安全性が改善された非水溶媒二次電池の製造方法を提供しようとするものである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係る非水溶媒二

次電池の製造方法は、リチウムニッケル系複合酸化物を正極活物質として含む正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する負極とを具備した非水溶媒二次電池の製造方法において、前記正極活物質は、水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液及び有機溶媒から選ばれる溶媒にNi成分及びLi成分を含む原料混合物が分散されたスラリーを調製し、前記スラリーを噴霧乾燥させる工程と、前記乾燥物を酸化雰囲気中で焼成する工程と、加圧された酸化雰囲気において熱処理する工程とを具備する方法により作製されることを特徴とするものである。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】削除

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0130

【補正方法】変更

【補正内容】

【0130】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、放電電圧が高く、大電流充放電特性に優れ、かつ電池異常時における安全性が向上された非水溶媒二次電池の製造方法を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 高見 則雄
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会社
東芝川崎事業所内

Fターム(参考) 5H003 AA01 AA04 AA10 BB05 BC06
BD00
5H029 AJ02 AJ05 AJ12 AK03 AL07
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07
BJ02 BJ14 DJ17 HJ13